

Rec'd PCT/PTO 09 FEB 2005

10/523751

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

EPO - DG1

Ufficio G2

REC'D 18 DEC 2003

WIPO

PCT

08 DEC 2003

112

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

N.

MI2002 A 001809

Invenzione Industriale

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
 depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
 risultano dall'accleso processo verbale di deposito.



26 NOV. 2003

Roma, II

Per IL DIRIGENTE
 Paola Giuliano
 Dr.ssa Paola Giuliano

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO - BICOCCAResidenza MILANOcodice 12621570154

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome APPOLONI Romano ed altri

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza MARCHI & PARTNERS S.R.L.via Pirellin. 19città MILANOcap 20124(prov) MIC. DOMICILIO ELETTIVO destinatario vedi sopra

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) gruppo/sottogruppo / "Cromofori eteroaromatici con attività di assorbimento a due fotoni, e
composizioni che li comprendono"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI NO

SE ISTANZA: DATA

Nº PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) ABBOTTO Alessandro3) BOZIO Renato2) BEVERINA Luca4) PAGANI Giorgio A.

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/RSCIOLGIMENTO RISERVE
Data N° Protocollo1) / / / / 2) / / / /

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 18

rassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2) 2 PROV n. tav. Q1

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3) 1 RIS

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

Doc. 4) 0 RIS

designazione inventore

Doc. 5) 0 RIS

documenti di priorità con traduzione in Italiano

Doc. 6) 0 RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7) 0 RIS

nominativo completo del richiedente

SCIOLGIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>	<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>
<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>	<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>
<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>	<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>
<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>	<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>
confronta singole priorità	
<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>	<u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <u> </u>

81 attestati di versamento, totale Euro

Centodiciotto/79 (118,79,-)

obbligatorio

COMPILATO IL 08/08/2002FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) p.p. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCACONTINUA SI/NO SI

Dr. Romano APPOLONI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIENDE COPIA AUTENTICA SI/NO NOCAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2002A 001809

Reg. A.

codice 15L'anno DUE MILA DUE

NOVE

AGOSTO

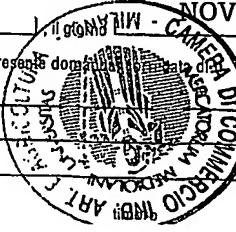
Il(I) richiedente(I) sopraindicato(I) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di deposito riserve, anticipata accessibilità al pubblico.

00 01

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopra riportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

00
L'UFFICIALE ROGANTE

FOGLIO AGGIUNTIVO n. 01 di totali 01

DOMANDA N. MI2002A-MI2002A-0010

REG. A

A. RICHIEDENTE (I)

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

company name

05 | SIGNORINI Raffaella

F. PRIORITA

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOLIMENTO RISERVE

Data **Nº Protocolo**

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

P.P. UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MILANO - BICOCCA

Dr. Romano APPOLONI

SPAZIO RISERVATO ALL'UFFICIO CENTRALE BREVETTI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE / DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI2002A 001809

REG. A

DATA DI DEPOSITO

Q 3/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/11

D. TITOLO

"Cromofori eteroaromatici con attività di assorbimento a due fotoni, e composizioni che li comprendono"

L. RIASSUNTO

La presente invenzione ha per oggetto nuovi composti cromofori eteroaromatici con elevata attività di assorbimento a due fotoni, in particolare adatti per uso come limitatori ottici per assorbimento a due fotoni, oppure, come agenti di imaging per applicazioni in microscopia di fluorescenza confocale mediante assorbimento, od eccitazione, a due fotoni.



M. DISEGNO

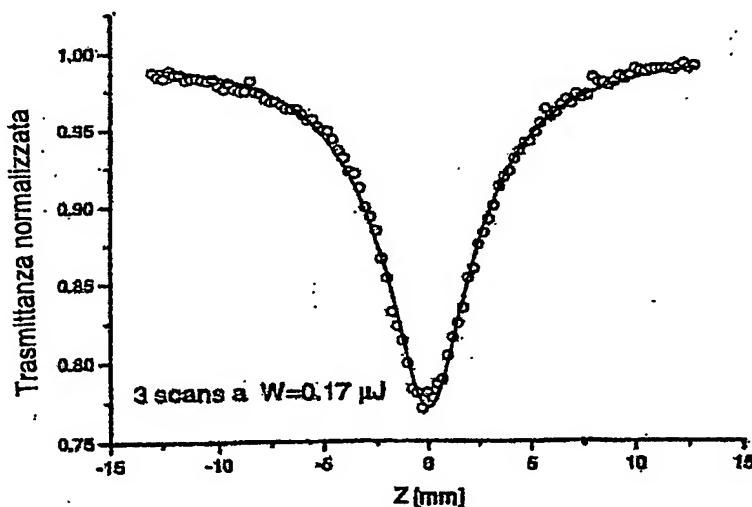
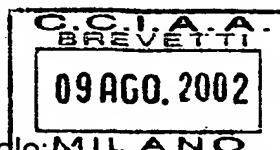


Fig. 1



DESCRIZIONE

Della Domanda di Brevetto per Invenzione Industriale dal Titolo: **MILANO**

"Cromofori eteroaromatici con attività di assorbimento a due fotoni, e
composizioni che li comprendono"

MI 2002 A 001809

a nome: UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCA

La presente invenzione ha per oggetto nuovi composti cromofori
eteroaromatici con elevata attività di assorbimento a due fotoni.

E' noto che quando un intenso impulso laser viene applicato ad un
sistema organico, le molecole possono avere un comportamento ottico
nonlineare (NLO) assorbendo simultaneamente due o più fotoni, di uguale o
diversa energia, per essere promosse ad uno dei loro stati eccitati. Nel caso
dell'assorbimento di due fotoni, la frequenza dell'assorbimento nonlineare è
circa la metà di quella corrispondente all'assorbimento lineare. Questa
frequenza cade pertanto in una regione di trasparenza ottica del materiale
(regione del visibile o del vicino infrarosso). L'assorbimento a due fotoni è un
processo NLO del III ordine ed è descritto dalla parte immaginaria della
suscettività nonlineare del terzo ordine.

Una volta che la molecola è promossa al suo stato eccitato per
assorbimento nonlineare di due fotoni, essa può mostrare una emissione di
fluorescenza per ritornare allo stato fondamentale. Poichè la frequenza di
emissione è simile a quella corrispondente all'assorbimento lineare, ne
consegue che la frequenza di emissione indotta dall'assorbimento a due
fotoni è molto più alta di quella assorbita durante il processo nonlineare. In
altri termini, mentre composti tradizionali assorbono una radiazione ad alta

frequenza ed emettono attraverso una fluorescenza a frequenza minore, composti che mostrano assorbimento nonlineare possono assorbire una radiazione infrarosso (a bassa frequenza) e produrre un'emissione nel visibile.

Molecole per assorbimento a due fotoni sono estremamente importanti per una varietà di applicazioni, tra le quali limitazione ottica (protezione degli occhi e dei sensori), memorie ottiche tridimensionali, microscopia confocale tridimensionale, laser a frequenza maggiore di quella di pompaggio, microfabbricazione, imaging non distruttivo di materiali rivestiti da vernici o altro materiale che assorbe linearmente, micro- e nanofabbricazione (MEMS, sistemi microelettromeccanici) (Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W. *Science* **1990**, 248, 73; Ehrlich, J. E.; Wu, X. L.; Lee, L. Y. S.; Hu, Z. Y.; Rockel, H.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Opt. Lett.* **1997**, 22, 1843; Day, D.; Gu, M.; Smallridge, A. *Opt. Lett.* **1999**, 24, 948; Cumpston, B. H.; Ananthavel, S. P.; Barlow, S.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E.; Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, I. Y. S.; McCord-Maughon, D.; Qin, J. Q.; Rockel, H.; Rumi, M.; Wu, X. L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Nature* **1999**, 398, 51; Belfield, K. D.; Ren, X. B.; Van Stryland, E. W.; Hagan, D. J.; Dubikovsky, V.; Miesak, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1217; Abbotto, A.; Beverina, L.; Bozio, R.; Bradamante, S.; Pagani, G. A.; Signorini, R. *Synth. Met.* **2001**, 121, 1755; Abbotto, A.; Beverina, L.; Bozio, R.; Bradamante, S.; Ferrante, C.; Pagani, G. A.; Signorini, R. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1963).

Considerevoli vantaggi dell'utilizzo di questo fenomeno rispetto all'assorbimento lineare risiedono nelle seguenti tre principali proprietà: a) i materiali sono normalmente linearmente trasparenti alla radiazione utilizzata;

quindi il raggio laser può operare in profondità nel materiale, cosa non possibile con le tecniche tradizionali che sfruttano l'emissione che si genera in seguito all'assorbimento lineare; b) l'assorbimento a due fotoni dipende dal quadrato dell'intensità della radiazione incidente; come conseguenza, l'interazione avviene su volumi particolarmente piccoli, permettendo di ottenere risoluzione spaziali dell'ordine del μm o nm ; c) l'intensità dello scattering è fortemente ridotta.

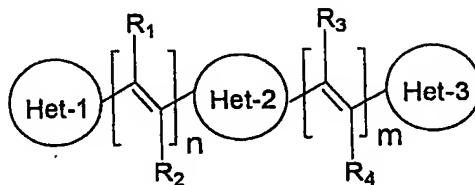
Il processo di assorbimento a due fotoni è stato elaborato teoricamente da Goppert-Mayer già nel 1931 (M. Goppert-Mayer, *Ann. Phys.* **1931**, 9, 273) e confermato sperimentalmente all'inizio degli anni '60 (W. K. Kaiser and C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 229). Tuttavia è solo con l'avvento dei laser che il fenomeno è stato studiato più in dettaglio dal punto di vista sperimentale. Per molti anni le applicazioni basate su questo fenomeno non sono state realizzabili a causa della bassa efficienza mostrata dai sistemi allora noti. Solo negli anni più recenti sono state progettate e sintetizzate nuove molecole organiche più efficienti. Tuttavia la quasi totalità dei sistemi finora noti sono basati su derivati benzenoidi contenenti gruppi elettron-attrattori ed elettron-donatori quali NO_2 , CN , SO_nR , CO_2R , OR e NR_2 .

Pochi esempi sono invece noti di sistemi assorbitori a due fotoni basati su derivati eteroaromatici. Al riguardo si cita WO 01/70735 della stessa Richiedente.

Secondo la presente invenzione, si propongono nuovi composti con elevata attività di assorbimento a due fotoni per eccitazione con laser che operino sia nella regione visibile ad alte lunghezze d'onda sia nel vicino infrarosso, ovvero in regioni nella quale la maggior parte dei materiali

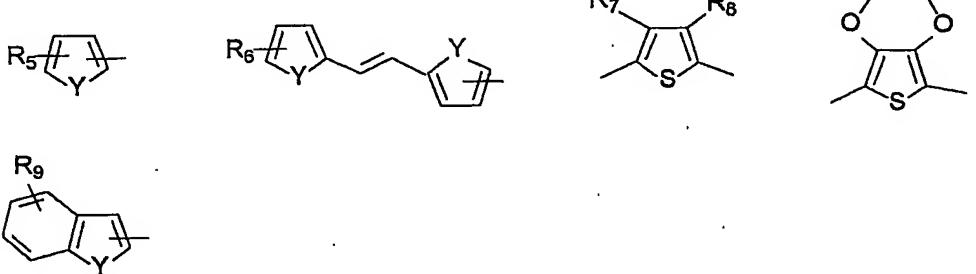
organici molecolari e polimerici e tessuti organici mostrano grande trasparenza ottica.

I detti composti secondo l'invenzione sono caratterizzati dalle seguenti formule generali (I) e (II)



(I)

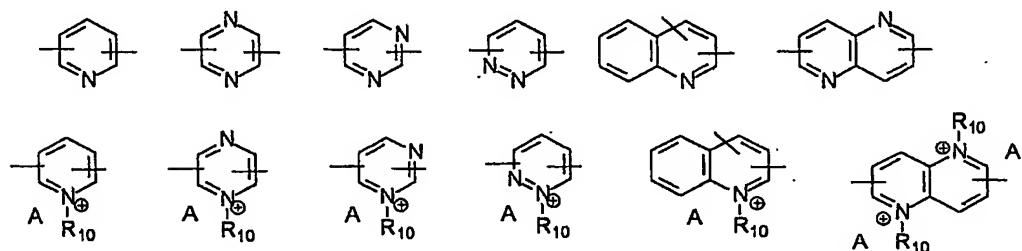
in cui Het-1 e Het-3, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra i seguenti gruppi eterociclici



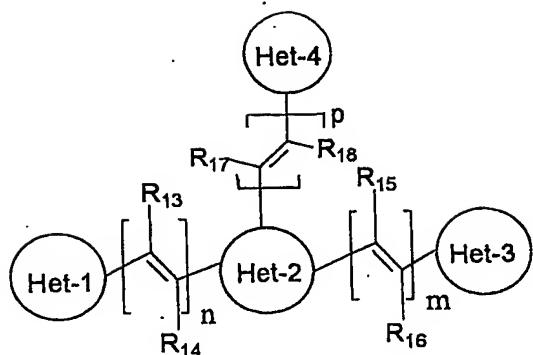
in cui Y può essere O, S, NZ ove Z = H, alchile inferiore, arile; e R₅, R₆, R₇, R₈ e R₉, uguali o diversi tra loro, sono H, gruppi alchilici da 1 a 18 atomi di carbonio, alcossi, amminoalchil, alchilalogenuro, idrossialchil, gruppi alchilici contenenti funzioni idrossiliche e amminiche, alcossialchil, alchilsolfuro, alchiliol, alchilazide, alchilcarbossilico, alchilsolfonico, alchilisocianato, alchilisotiocianato, alchilalchene, alchilalchino, arile, formile, e che può

contenere frammenti etenilici elettronpoveri quale la maleimide, capace di reagire con nucleofili quali $-SH$;

ed Het-2 può essere scelto tra i seguenti gruppi eterociclici:

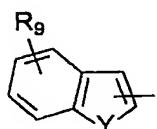
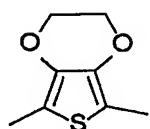
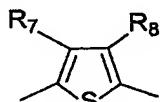
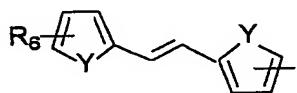
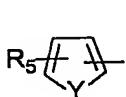


in cui R_{10} può essere H, gruppo alchilici da 1 a 18 atomi di carbonio, alcossi, amminoalchil, alchilalogenuro, idrossialchil, gruppi alchilici contenenti funzioni idrossiliche e amminiche, alcossialchil, alchilsolfuro, alchiltiolo, alchilazide, alchilcarbossilico, alchilsolfonico, alchilisocianato, alchilisotiocianato, alchilalchene, alchilalchino, arile, e che può contenere frammenti etenilici elettronpoveri quale la maleimide, capace di reagire con nucleofili quali $-SH$; ed in cui A è scelto tra gli anioni alchilsolfonato, arilsolfonato, poliarenensolfonato, triflato, alogenuro, sulfato, fosfato; ed in cui n e m, uguali o diversi tra loro, possono essere 0,1,2; ed in cui R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , uguali o diversi tra loro, possono essere H, alchile inferiore, alcossialchile, arile, ciano, alcossicarbonile, $-(CR_{11}R_{12})_p$ -Het, dove $0 < p < 10$, R_{11} e R_{12} , uguali o diversi tra loro, possono essere H, alchile inferiore, e Het può essere Het-1 o Het-2 o Het-3;



(II)

in cui Het-1, Het-3 e Het-4, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra i seguenti gruppi eterociclici



in cui Y può essere O, S, NZ ove Z = H, alchile inferiore, arile; e R₅, R₆, R₇, R₈ e R₉ sono definiti come sopra;
 e Het-2 è definito come sopra;
 ed in cui n, m e p, uguali o diversi tra loro, possono essere 0,1,2;
 ed in cui R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇ e R₁₈, uguali o diversi tra loro, possono essere H, alchile inferiore, alcossialchile, arile, ciano, alcossicarbonile, -(CR₁₉R₂₀)_p-
 Het, dove 0<p<10, e R₁₉ e R₂₀, uguali o diversi tra loro, possono essere H, alchile inferiore, e Het può essere Het-1 o Het-2 o Het-3 o Het-4.

I detti composti sono adatti in particolare a svolgere la loro attività di assorbimento a due fotoni sia in soluzione sia nello stato solido, in materiali

costituiti da una composizione comprendente ad esempio un materiale polimerico scelto tra poli(metacrilato), poliimmide, acido poliammico, polistirene, policarbonato, poliuretano.

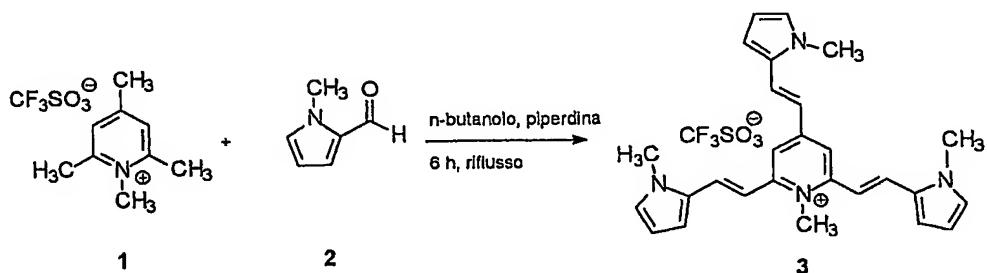
In una forma di attuazione alternativa, il materiale contenente detto composto secondo l'invenzione è una composizione comprendente un reticolo a base silicea.

In particolare, in dette composizioni detto composto è legato al materiale polimerico oppure al detto reticolo a base silicea tramite legame covalente.

Si descrive ora l'invenzione in maggior dettaglio, con riferimento ad un composto preferito indicato nel seguito con la formula (3), tratto dalla formula generale (II), secondo un esempio solo illustrativo e non limitativo dell'ambito dell'invenzione.

ESEMPIO 1.

Il composto 3 con proprietà di assorbimento a due fotoni, viene ottenuto a partire dal composto 1, (Zhu, D.; Kochi, J. K. *Organometallics* **1999**, *18*, 161-172) per condensazione con la *N*-metilpirrolil-2-carbaldeide in n-butanolo a riflusso in presenza di quantità catalitica di piperidina, secondo il seguente schema di reazione:



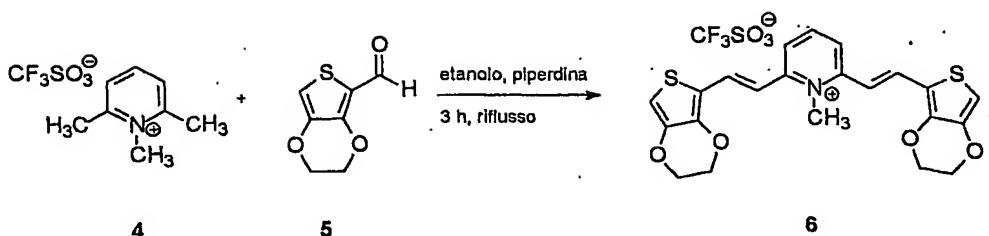
N-metil-2,4,6-[1-(N-metilpirrol-2-il)eten-2-il]piridinio triflato (3). Una soluzione di N-metilpirrolil-2-carbaldeide (2) (1.545 g, 14.16 mmol) in butanolo (10 ml) viene gocciolata in una soluzione di 1,2,4,6-tetrametilpiridinio triflato (1) (1.332 g, 4.42 mmol) in 40 ml dello stesso solvente. Alla soluzione incolore così ottenuta vengono aggiunte 10 gocce di piperidina, la miscela viene quindi portata alla temperatura di riflusso per 6 ore, al termine delle quali il colore è passato da giallo pallido a rosso-porpora. Si concentra sino ad un terzo del volume osservando precipitazione di un solido rosso scuro che viene isolato per filtrazione e lavato direttamente sul filtro con toluene (10 ml). Si ottiene il prodotto dopo cristallizzazione da butanolo come solido rosso scuro (1.783 g, 3.21 mmol, 68 %) : p.f. 250 °C (dec). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 7.78 (2 H, s), 7.63 (1 H, d, $J = 16.03$), 7.52 (2 H, d, $J = 15.42$), 6.90 (1 H, d, $J = 16.03$), 6.82 (1 H, d, $J = 3.85$), 6.78 (2 H, s), 6.75 (2 H, d, $J = 15.41$), 6.75 (2 H, d, $J = 3.7$), 6.72 (1 H, s), 6.21 (2 H, d, $J = 3.16$), 6.17 (1 H, d, $J = 3.16$), 3.95 (3 H, s), 3.83 (6 H, s), 3.82 (3 H, s). Analisi elementare calcolato per $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$: C, 60.20 %; H, 5.23 %; N, 10.03 %. Sperimentale: C, 60.60 %; H, 5.29 %; N, 9.62 %.

Si descrive ora un esempio non limitativo in relazione ad un composto tratto dalla formula generale (1), definito dalla formula (6).

ESEMPIO 2

Il composto 6 viene ottenuto per condensazione del sale 4, (Zhu, D.; Kochi, J. K. *Organometallics* 1999, 18, 161-172) con 5, (Akoudad, S.; Frere, P.; Mercier, N.; Roncali, J. *J.Org.Chem.* 1999, 64, 4267 - 4272) in etanolo a riflusso in presenza di piperidina catalitica, secondo lo schema seguente:





N-metil-2,6-[1-(3,4-etilenediossitiene-2-il)eten-2-il]piridinio triflato (**6**). Una soluzione di 3,4-etilenediossitiene-2-carbaldeide (**5**) (0.456 g, 2.7 mmol) in etanolo (10 ml) viene aggiunta gocciolando ad una soluzione di 1,2,6-trimetilpiridinio triflato (**4**) (0.350 g, 1.3 mmol) e 10 gocce di piperidina in 20 ml dello stesso solvente, ottenendo una soluzione limpida giallo-pallido che viene portata alla temperatura di riflusso per un totale di 3 ore. Il colore passa gradualmente ad un arancio-rosso intenso. Per raffreddamento in bagno di ghiaccio si separa un fine precipitato arancio che viene isolato per filtrazione e lavato direttamente sul filtro con toluene (5 ml). Il prodotto puro viene ottenuto come solido arancio ad aghi dopo cristallizzazione da etanolo (0.539 g, 0.94 mmol, 72%). p.f. 103-105 °C. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 8.24 (1 H, t, J = 8.14), 8.16 (2 H, d, J = 8.09), 7.66 (2 H, d, J = 15.54), 7.11 (2 H, d, J = 15.63), 6.97 (2 H, s), 4.40 (4 H, m), 4.29 (4 H, m), 4.11 (3 H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) 153.47 (2 C), 143.41 (2 C), 142.28 (1 C), 142.02 (2 C), 131.50 (2 C), 126.40 (2 C), 122.64 (2 C), 114.16 (2 C), 104.56 (2 C), 65.27 (2 C), 64.30 (2 C), 41.16 (2 C). Analisi elementare calcolato per $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}_7\text{S}_3$: C, 47,99%; H, 3,50%; N, 2,43%. Sperimentale: C, 47,90%; H, 3,11%; N, 2,20%.

In generale, i composti secondo l'invenzione sono cromofori con elevate sezioni d'urto di assorbimento a due fotoni sia in soluzione sia nello stato solido. Al riguardo, ancora a scopo di solo esempio, si descrivono dati

sperimentali connessi alla valutazione delle proprietà di assorbimento a due fotoni dei detti composti **3** e **6** secondo l'invenzione.

Si introducono i seguenti parametri: β (coefficiente di assorbimento a due fotoni, dipendente dalla concentrazione), σ_2 e σ'_2 (sezioni d'urto). Il valore di β può essere ottenuto interpolando la trasmittanza T contro la intensità del raggio laser iniziale I_0 secondo le relazioni seguenti:

$$T = \frac{\ln(1+I_0 L \beta)}{I_0 L \beta}$$

ove $T = \frac{I_t}{I_0}$ e $L=1 \text{ cm}$ e I_t è la intensità del raggio emergente

Le dimensioni di I_0 e di I_t sono $I_t, I_0 = [\text{GW/cm}^2]$ mentre le dimensioni di β sono $\beta = [\text{cm/GW}]$

Poichè $\sigma_2 = \frac{\beta}{N_a}$ risulta che $\sigma_2 = \frac{\beta}{N_a c} 10^3$ ove N_a è il numero di Avogadro e

σ_2 è espressa in $[\text{cm}^4/\text{GW}]$.

Infine: $\sigma'_2 = \hbar v \sigma_2$. σ'_2 è espressa in $\left[\frac{\text{cm}^4 \cdot \text{s}}{\text{photon} \cdot \text{molecule}} \right]$.

La Tabella seguente riassume i dati di caratterizzazione ottica non lineare per detti composti sopra esemplificati.

Composto	λ (nm)	durata impulso (fs)	Potenza (μJ)	Intensità (GW/cm^2)	Concentrazion e (mmol/l)	β (cm/GW)	σ'_2 $\left[\frac{\text{cm}^4 \cdot \text{s}}{\text{photon} \cdot \text{molecule}} \right]$
3	785	130-150	0.14	100	29.0	0.078	113
6	785	130-150	0.22	228	30.4	0.027	37

Le figure 1 e 2 dei disegni allegati dimostrano, a titolo di esempio, l'attività ottica di assorbimento a due fotoni rispettivamente dei composti **3** e **6**. L'attività di assorbimento a due fotoni è stata misurata in soluzioni $3 \times 10^{-2} \text{ M}$

in DMSO (dimetilsolfossido) attraverso misure di "open-aperture" Z-scan, utilizzando un laser a 785 nm con durate di impulso di 130-150 fs.

La tecnica Z-scan è uno dei due principali metodi sperimentali per la misura diretta dell'assorbimento nonlineare (a due fotoni). L'*open-aperture Z-scan* permette di misurare l'assorbimento nonlineare del campione registrando la trasmittanza T (rapporto tra intensità trasmessa ed intensità incidente) in funzione dell'intensità incidente. A questo scopo, il campione viene traslato lungo la direzione di propagazione (asse Z) di un fascio laser focalizzato, la cui energia viene mantenuta costante, mentre l'intensità aumenta a mano che il campione si avvicina al piano focale ($Z = 0$). Lontano dal punto di focalizzazione solamente la trasmittanza lineare contribuisce al segnale, mentre nelle vicinanze del fuoco l'intensità aumenta molto rapidamente e il processo di assorbimento nonlineare genera una buca di trasmittanza ($T < 1$). La buca è simmetrica rispetto alla posizione del piano focale. La misura con un laser a fs permette di discriminare tra un processo a due fotoni coerente e un assorbimento sequenziale multifotonico che coinvolge stati eccitati popolati da processi non-radiativi. Quest'ultimi non contribuiscono al segnale misurato quando vengono impiegati impulsi veloci (ca. 100 – 200 fs), dal momento che i processi non-radiativi avvengono nell'ordine dei picosecondi (ps) o nanosecondi (ns). Poichè l'assorbimento a due fotoni non dipende linearmente ma dal quadrato dell'intensità incidente, la misura dell'assorbimento in funzione dell'intensità permette di dimostrare che il campione assorbe non linearmente (a due fotoni) e consente di ottenere sperimentalmente i parametri di assorbimento a due fotoni β e α'^2 .

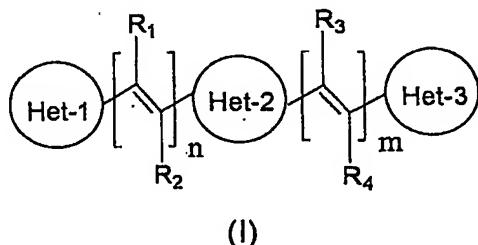
Le figure 1 e 2 mostrano i profili di Z-scan delle molecole 3 e 6 in DMSO misurate in cella da 1 mm, con impulsi rispettivamente di 0.17 e 0.16 mJ. In queste figure, la trasmittanza normalizzata (ovvero $I(z)/I(\infty)$, dove $I(\infty)$ è l'intensità trasmessa linearmente lontano dal piano focale) è riportata in funzione della posizione del campione (Z). Entrambi i campioni mostrano chiaramente una profonda buca di trasmittanza tipica di un forte assorbimento a due fotoni. Come si può vedere dalle figure, i composti 3 e 6 non mostrano alcun assorbimento lineare a 785 nm, ovvero sono completamente trasparenti a radiazioni incidenti a bassa intensità (Z lontano dal piano focale). La figura 1 dimostra che nel punto di focalizzazione il campione 3 mostra una trasmittanza $T = 0.77$ ad una potenza del laser di 0.17 mJ. Tale valore è notevolmente inferiore, ovvero l'assorbimento a due fotoni risulta superiore, rispetto ai risultati ottenuti per altre molecole di peso molecolare confrontabile nelle stesse condizioni di potenza e durata di impulso.

Secondo un ulteriore aspetto della presente invenzione, in aggiunta all'attività come limitatori ottici, i composti sopra descritti sono indicati anche per altre applicazioni basate sulla loro elevata attività di assorbimento a due fotoni, così come agenti di imaging per applicazioni in microscopia di fluorescenza confocale mediante assorbimento, od eccitazione, a due fotoni.

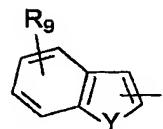
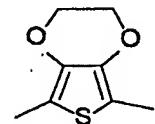
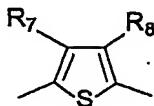
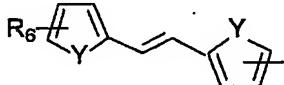


RIVENDICAZIONI

1. Composti caratterizzati dalla seguente formula generale (I)

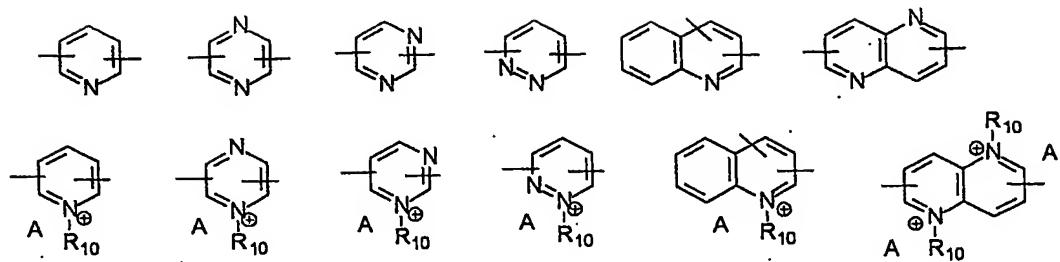


in cui Het-1 e Het-3, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra i seguenti gruppi eterociclici



in cui Y può essere O, S, NZ ove Z = H, alchile inferiore, arile; e R₅, R₆, R₇, R₈ e R₉, uguali o diversi tra loro, sono H, gruppi alchilici da 1 a 18 atomi di carbonio, alcossi, aminoalchil, alchilalogenuro, idrossialchil, gruppi alchilici contenenti funzioni idrossiliche e amminiche, alcossialchil, alchilsolfuro, alchiliol, alchilazide, alchilcarbossilico, alchilsolfonico, alchilisocianato, alchilisotiocianato, alchilalchene, alchilalchino, arile, formile, e che può contenere frammenti etenilici elettronpoveri quale a titolo di esempio la maleimide, capace di reagire con nucleofili quali -SH;

e Het-2 può essere scelto tra i seguenti gruppi eterociclici:



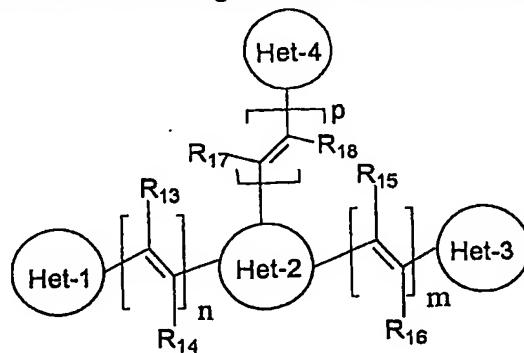
in cui R_{10} può essere H, gruppo alchilico da 1 a 18 atomi di carbonio, alcossi, amminoalchil, alchilalogenuro, idrossialchil, gruppi alchilici contenenti funzioni idrossiliche e amminiche, alcossialchil, alchilsolfuro, alchiltiolo, alchilazide, alchilcarbossilico, alchilsolfonico, alchilisocianato, alchilisotiocianato, alchilalchene, alchilalchino, arile, e che può contenere frammenti etenilici elettronpoveri quale la maleimide, capace di reagire con nucleofili quali $-SH$;

ed in cui A è un anione scelto tra gli anioni alchilsolfonato, arilsolfonato, poliarenensolfonato, triflato, alogenuro, sulfato, fosfato;

ed in cui n e m, uguali o diversi tra loro, possono essere 0, 1, 2;

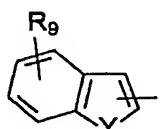
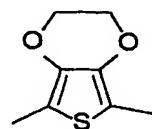
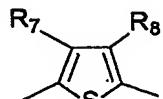
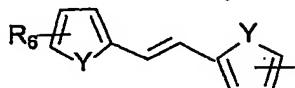
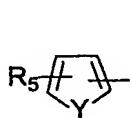
ed in cui R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , uguali o diversi tra loro, possono essere H, alchile inferiore, alcossialchile, arile, ciano, alcossicarbonile, $-(CR_{11}R_{12})_p-Het$, dove $0 < p < 10$, R_{11} e R_{12} , uguali o diversi tra loro, possono essere H, alchile inferiore, e Het può essere Het-1 o Het-2 o Het-3.

2. Composti caratterizzati dalla seguente formula generale (II)



(II)

in cui Het-1, Het-3 e Het-4, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra i seguenti gruppi eterociclici



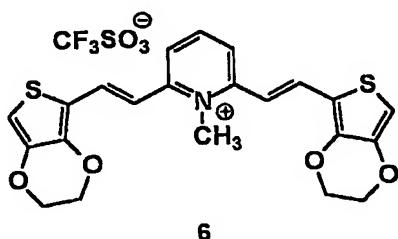
in cui Y può essere O, S, NZ ove Z = H, alchile inferiore, arile; e R₅, R₆, R₇, R₈ e R₉ sono definiti come nella rivendicazione 1;

e Het-2 è definito come nella rivendicazione 1.

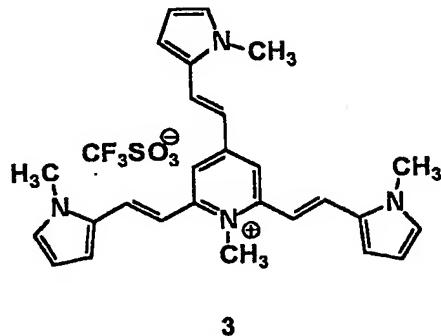
ed in cui n, m e p, uguali o diversi tra loro, possono essere 0,1,2;

ed in cui R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇ e R₁₈, uguali o diversi tra loro, possono essere H, alchile inferiore, alcossialchile, arile, ciano, alcossicarbonile, -(CR₁₉R₂₀)_l- Het, dove 0<l<10, e R₁₉ e R₂₀, uguali o diversi tra loro, possono essere H, alchile inferiore, e Het può essere Het-1 o Het-2 o Het-3 o Het-4.

3. Composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di avere la seguente formula (6)



4. Composto secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto di avere la seguente formula (3)



5. Cromoforo con attività di assorbimento a due fotoni sia in soluzione sia nello stato solido caratterizzato dal fatto di essere un composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

6. Composti per uso in sistemi per assorbimento a due fotoni, caratterizzati dal fatto di avere formula generale (I) secondo la rivendicazione 1 o (II) secondo la rivendicazione 2.

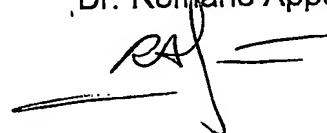
7. Composti per uso come limitatori ottici per assorbimento a due fotoni, caratterizzati dal fatto di avere formula generale (I) secondo la rivendicazione 1 o (II) secondo la rivendicazione 2.

8. Composti per uso come agenti di imaging per applicazioni in microscopia di fluorescenza confocale mediante assorbimento a due fotoni, caratterizzati dal fatto di avere formula generale (I) secondo la rivendicazione 1 o (II) secondo la rivendicazione 2.

9. Una composizione per uso in sistemi per assorbimento a due fotoni, caratterizzata dal fatto di comprendere un composto secondo una delle rivendicazioni 6, 7, 8.

10. Una composizione secondo la rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto di comprendere un materiale polimerico scelto tra poli(metacrilato), poliimmide, acido poliammico, polistirene, policarbonato, poliuretano.
11. Una composizione secondo la rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto di comprendere un reticolo a base silicea.
12. Una composizione secondo le rivendicazioni 9 e 10, caratterizzata dal fatto che detto composto è legato al materiale polimerico tramite legame covalente.
13. Una composizione secondo le rivendicazioni 9 e 11, caratterizzata dal fatto che detto composto è legato al detto reticolo a base silicea tramite legame covalente.
14. Una composizione secondo la rivendicazione 9 per uso come limitatore ottico per assorbimento a due fotoni.
15. Una composizione secondo la rivendicazione 9 per uso come imaging per applicazioni in microscopia di fluorescenza confocale mediante assorbimento a due fotoni.

Dr. Romano Appoloni



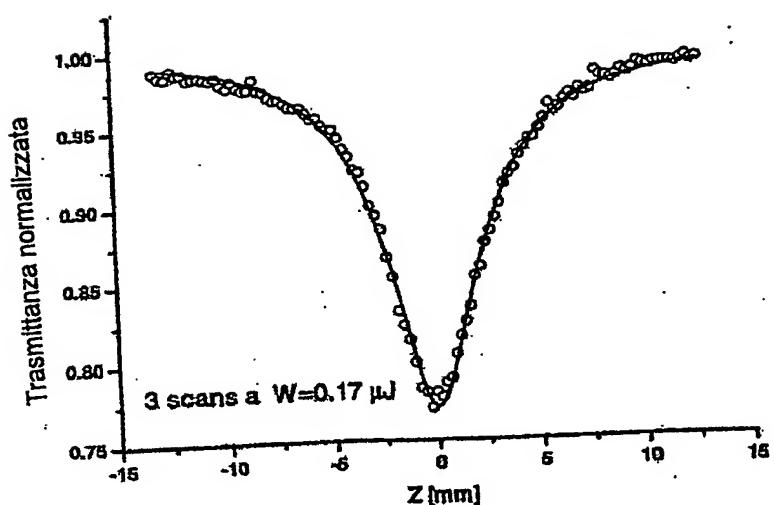


Fig. 1

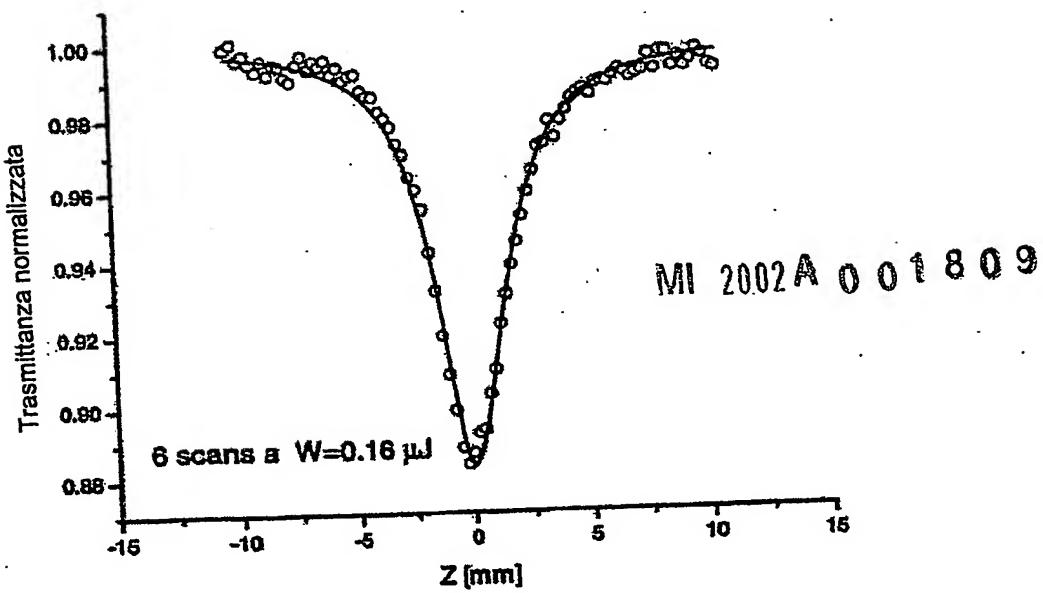
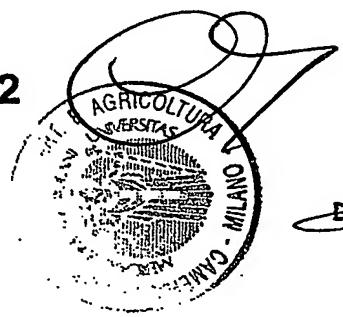


Fig. 2



Dr. Romano APPOLONI

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.